

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-80251 (P2000-80251A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000-80251(P2000-80251A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 3 月 21 日 (2000.3.21)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 March 21 day (2000.3.21)

(54) 【発明の名称】 リン変性難燃性エポキシ樹脂組成物およびその製造方法およびそのリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を用いた成形品および積層体

(54) [Title of Invention] PHOSPHORUS MODIFIED FLAME RESISTANCE EPOXY RESIN COMPOSITION AND THAT MANUFACTURING METHOD AND USE ITS PHOSPHORUS MODIFIED FLAME RESISTANCE EPOXY RESIN COMPOSITION MOLDED ARTICLE AND LAMINATE WHICH

(51) 【国際特許分類第 7 版】 C08L 63/00
B32B 5/28 27/38
C08J 5/24 CFC
C08K 5/50 5/5313(51) [International Patent Classification 7th Edition] C08L 63/00 B32B 5/28 27/38
C08J 5/24 CFC C08K 5/50 5/5313【FI】 C08L 63/00 C B32B 5/28 Z 27/38
C08J 5/24 CFC C08K 5/50 5/5313[FI] C08L 63/00 C B32B 5/28 Z 27/38
C08J 5/24 CFC C08K 5/50 5/5313

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 22

[Number of Claims] 22

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 10

[Number of Pages in Document] 10

(21) 【出願番号】 特願平 10-249584

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10-249584

(22) 【出願日】 平成 10 年 9 月 3 日 (1998.9.3)

(22) [Application Date] 1998 September 3 days (1998.9.3)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000005832

[Applicant Code] 000005832

【氏名又は名称】 松下電工株式会社

[Name] MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD. (DB 69-055-8416)

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1048 番地

[Address] Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1048

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 古森 清孝

[Name] Kiyotaka Komori

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1048 Matsushita Electric Works Ltd. (DB 69-055-8416)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】小笠原健二

[Name] Ogasawara Kenji

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1048 Matsushita Electric Works Ltd. (DB 69-055-8416)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】伊藤 直樹

[Name] Ito Naoki

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1048 Matsushita Electric Works Ltd. (DB 69-055-8416)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】野上 晃一

[Name] Nogami Koichi

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1048 Matsushita Electric Works Ltd. (DB 69-055-8416)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】浅野 卓也

[Name] Asano Takuya

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1048 Matsushita Electric Works Ltd. (DB 69-055-8416)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】1 0 0 1 1 1 5 5 6

[Applicant Code] 100111556

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】安藤 淳二 (外 1 名)

[Name] ANDO JUNJI (1 OTHER)

【テーマコード (参考)】4F0724F1004J002

[Theme Code (Reference)] 4F0724F1004J002

【Fターム (参考)】4F072 AA07 AB09 AC15 AD23 AE07 AF16 AG03 AG17 AH02 AH31 AJ04 AL13 4F100 AA00A A A00H AA17A AA17H AB17B AB33B AH10A AK53A AK53K AL 06A BA01 BA02 BA10A BA10B CA02A CA23A CC00A DG12A DG15A DH01A DH02A JJ03 JJ07A 4J002 AA031 CD011 C D021 CD051 CD111 DK007 EF007 EN027 EN037 EN047 EV

(57) 【要約】

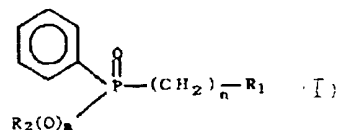
(57) [Abstract]

【課題】 良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造でき、しかも、耐熱性や難燃性に優れたリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

[Problem] And to possess satisfactory flame resistance, be able to produce easily in the inexpensive, furthermore, it is to offer phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is superior in the heat resistance and flame resistance.

【解決手段】 本発明のリン変性エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有する難燃性エポキシ樹脂組成物において、下記化学構造式(1)

【化1】

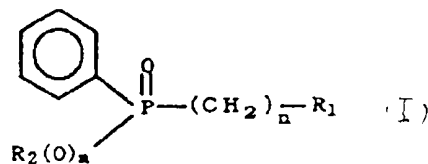


(式中、R1は2個以上のフェノール性OH基を含む化合物、nは、0乃至3の整数である。又、R2は1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基またはアリール基または1～18個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ置換アルキル基またはアリール基であり、R2は、P原子と共に環を形成してもよく、mは、0または1である)で表されるリン含有化合物を含有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有する難燃性エポキシ樹脂組成物において、下記化学構造式(1)

【化1】



(式中、R1は2個以上のフェノール性OH基を含む化合物、nは、0乃至3の整数である。又、R2は1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基またはアリール基または1～18個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ置換アルキル基またはアリール基であり、R2は、P原子と共に環を形成してもよく、mは、0または1である)で表されるリン含有化合物を含有することを特徴とするリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 100重量部のエポキシ樹脂当たり10～100重量部の化学構造式(1)で表されるリン含有化合物を含有し、その際全体のエポキシ樹脂および化学構造

[Means of Solution] As for phosphorus modified epoxy resin composition of this invention, in flame resistance epoxy resin composition which contains epoxy resin, the phosphorus-containing compound and curing agent, below-mentioned chemical structure formula (I)

[Chemical Formula 1]

It designates that phosphorus-containing compound which is displayed with (In Formula, as for R1 as for compound and n which include phenolic OH group of 2 or more, it is a integer of 0 to 3, also, R2 alkyl group of straight chain or branched chain where 1 to 8 has carbon atom, the cyclohexyl group, cyclopentyl group or aryl group or is alkyl or alkoxy-substituted alkyl group or aryl group where 1 to 18 has carbon atom, R2 with P atom may forming the m is 0 or 1.) is contained as feature.

[Claim(s)]

[Claim 1] In flame resistance epoxy resin composition which contains epoxy resin, phosphorus-containing compound and curing agent, the below-mentioned chemical structure formula (I)

[Chemical Formula 1]

Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which designates that phosphorus-containing compound which is displayed with the (In Formula, as for R1 as for compound and n which include phenolic OH group of 2 or more, it is a integer of 0 to 3, also, R2 alkyl group of straight chain or branched chain where 1 to 8 has carbon atom, the cyclohexyl group, cyclopentyl group or aryl group or is alkyl or alkoxy-substituted alkyl group or aryl group where 1 to 18 has carbon atom, R2 with P atom may forming the m is 0 or 1.) is contained as feature.

[Claim 2] Per epoxy resin of 100 parts by weight phosphorus-containing compound which is displayed with chemical structure formula (I) of the 10 to 100 parts by weight is contained, at that

式(I)で表されるリン含有化合物と硬化剤との重量比が(1~80):1である請求項1に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 ハロゲンを含有しない請求項1または2に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 5~300重量部のリン不含エポキシ樹脂を含有する請求項1~3のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 5~300重量部のその他の成分および/または充填剤を含有する請求項1~4のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 請求項5記載の充填剤が無機充填材であるリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項6記載の無機充填材が水酸化物であるリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

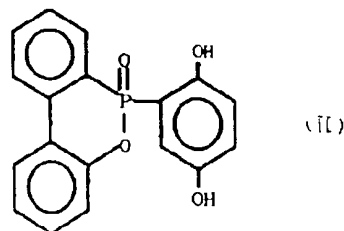
【請求項8】 0.5~13重量%のリンを含有する請求項1~8のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 1~6重量%のリンを含有する請求項1~8のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項10】 促進剤を含有する請求項1~9のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項11】 下記化学構造式(II)

【化2】



occasion phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in the Claim 1 where weight ratio of epoxy resin of entirety and phosphorus-containing compound and the curing agent which are displayed with chemical structure formula (I) is (1 to 80):1.

[Claim 3] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in Claim 1 or 2 which does not contain the halogen.

[Claim 4] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of Claim 1 to 3 which contains the phosphorus uncontained epoxy resin of 5 to 300 parts by weight.

[Claim 5] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of Claims 1 through 4 which contains the other component and/or filler of 5 to 300 parts by weight.

[Claim 6] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition where filler which is stated in Claim 5 is inorganic filler.

[Claim 7] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition where inorganic packing which is stated in Claim 6 is hydroxide.

[Claim 8] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of Claim 1 to 8 which contains the phosphorus of 0.5 to 13 wt%.

[Claim 9] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of Claim 1 to 8 which contains the phosphorus of 1 to 6 weight%.

[Claim 10] Phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of Claim 1 to 9 which contains the promoter.

[Claim 11] Below-mentioned chemical structure formula (II)

[Chemical Formula 2]

で表される化合物を含有する請求項 1～10 のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】 エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、化学構造式 (I) で表されるリン含有化合物とエポキシ樹脂と硬化剤を用いてリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を製造することを特徴とするリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 13】 エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、第一反応段階でエポキシ樹脂を化学構造式 (I) で表されるリン含有化合物と反応させ、次いで第二反応段階で硬化剤を用いて反応生成物をリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物に転換することを特徴とするリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 14】 第一反応段階を溶媒中で行う請求項 13 に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 15】 非プロトン性極性溶媒、例えば N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジアルキルエーテル、グリコールエーテル、ケトン類および／またはエステル類を使用する請求項 14 に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法。

【請求項 16】 使用される溶媒が、ハロゲン化炭化水素、脂肪族、脂環式および／または芳香族炭化水素のそれぞれまたはそれらの混合物である請求項 14 に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 17】 第一反応段階の反応を、0～+250℃の温度で実施する請求項 13～16 のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 18】 反応を 100～200℃の温度で実施する請求項 17 に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 19】 第二反応段階の反応を、0～200℃の温度で実施する請求項 13～18 のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

So phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of Claim 1 to 10 which contains the compound which is displayed.

[Claim 12] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which designates that phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition is produced making use of phosphorus-containing compound and epoxy resin and curing agent which are displayed with chemical structure formula (I) in manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which contains the epoxy resin, phosphorus-containing compound and curing agent, as feature.

[Claim 13] Reacting with phosphorus-containing compound with first reaction step is displayed epoxy resin with chemical structure formula (I) in manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which contains epoxy resin, the phosphorus-containing compound and curing agent, next with second reaction step manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which designates that reaction product is converted to phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition making use of the curing agent as feature.

[Claim 14] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in Claim 13 which does the first reaction step in solvent.

[Claim 15] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in Claim 14 which uses the aprotic polar solvent, for example N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, tetrahydrofuran, dioxane, dialkyl ether, the glycol ether and ketones and/or esters.

[Claim 16] Solvent which is used, manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin which is stated in the Claim 14 which is each one or a mixture of those of halogenated hydrocarbon, aliphatic and the alicyclic and/or aromatic hydrocarbon.

[Claim 17] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin which is stated in any of Claim 13 to 16 which executes reaction of first reaction step, with temperature of 0 to +250℃.

[Claim 18] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin which is stated in Claim 17 which executes reaction with temperature of 100 to 200℃.

[Claim 19] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin which is stated in any of Claim 13 to 18 which executes reaction of second reaction step, with

【請求項 20】 反応を 100～180℃の温度で実施する請求項 19 に記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂の製造方法。

【請求項 21】 請求項 1～11 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物または請求項 12～20 のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法により製造されたエポキシ樹脂組成物を用いた成形品、成形組成物、コーティング材料、樹脂付き銅箔および積層体。

【請求項 22】 請求項 1～11 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物または請求項 12～20 のいずれかに記載のリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法により製造されたリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を用いて製造される繊維、不織布または織布の状態の無機または有機強化材料を基材とするプレプレグおよび積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物、その製造方法およびその使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在エポキシ樹脂は、良好な熱的、機械的および電気的特性を有する成形組成物およびコーティング材料の製造に使用されている。これらは、電気および電子部品の封入に適しており、そして浸漬および含浸工程に適している。電気工学分野では、使用されるエポキシ樹脂組成物は主として難燃化処理される。

【0003】一般にエポキシ樹脂組成物は、臭素含有芳香族化合物、特にテトラブロモビスフェノール A を用いて難燃化処理されている。完全に臭素化された難燃性付与剤を使用した場合には、成形組成物が自己消火性となることを保証するために、約 20% の臭素含有量が必要となる。相乗剤として、三酸化アンチモンがしばしば使用される。火災の際には、臭化水素が放出され、これは腐食による被害をもたらす。不利な条件下では、ホリ臭素化されたジベンゾダイオキシンおよびフランが形成さ

temperature of 0 to 200 °C.

[Claim 20] Manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin which is stated in Claim 19 which executes reaction with temperature of 100 to 180 °C.

[Claim 21] Molded article, molding composition, coating material, resin-applied coming copper foil and laminate which use epoxy resin composition which is produced by manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of epoxy resin composition or Claim 12 to 20 which is stated in the any of Claim 1 to 11.

[Claim 22] Prepreg and laminated board which designate inorganic or organic reinforcing material of state of the fiber and nonwoven fabric or woven fabric which are produced making use of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is produced by manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is stated in any of the epoxy resin composition or Claim 12 to 20 which is stated in any of Claim 1 to 11 as the substrate.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention, regards phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, manufacturing method and its method of use which contain the epoxy resin, phosphorus-containing compound and curing agent.

[0002]

[Prior Art] Presently epoxy resin satisfactory thermal, is used for production of molding composition and coating material which possess mechanical and electrical property. These are suitable for enclosure of electricity and electronic part, and suitable for dipping and impregnation step are. With electricity engineering field, as for epoxy resin composition which is used flame retardation it is treated mainly.

[0003] Generally epoxy resin composition flame retardation is treated making use of bromine-containing aromatic compound and the especially tetrabromobisphenol A. When completely flame resistance imparting agent which bromination is done is used, in order to guarantee that molding composition becomes self-extinguishing behavior, bromine content of approximately 20% becomes necessary. As synergistic agent, antimony trioxide is often used. Case of fire, hydrogen bromide is discharged, this brings damage due to corrosion.

れることがある。従って、臭素化した化合物を添加しないでも要求される難燃性を達成することのできるエポキシ樹脂組成物に対して要望があった。

【0004】エポキシ樹脂組成物の難燃化処理のために、消火作用を有する充填剤、例えば酸化アルミニウム水和物（ドイツ特許出願公開第35 40 524 号明細書）が提案されている。さらに、ホリリン酸アンモニウムを単独でまたは酸化アルミニウム水和物と組み合わせて添加することにより、適当な難燃性を得ることができる。ホリリン酸アンモニウムの代わりに、赤リンも使用することができる（ドイツ特許出願公開第17 45 796 号明細書）。

【0005】難燃性プラスチック添加剤として、多数の液体有機リン化合物がこれまでに提唱されている。しかしながら、これらの系の欠点は、これらの添加剤の著しい「可塑化作用」にある。硬化したエポキシ樹脂の場合には、可塑化作用は、ガラス転移温度の著しい低下に現れ、さらに、成形品において、ドリル加工性、摩耗性が低下する。

【0006】エポキシド官能性ホスホン酸エステルを用いてエポキシ樹脂を難燃化処理を図ることができるが、ホスホン酸エステルの合成が非常に複雑になる。さらにリン変性エポキシ樹脂は、ポリエポキシド化合物をホスホン酸又はホスフィン酸の無水物と反応させることによって得ることができ、そして著しく良好な難燃性を示す。リン含有ジカルボン酸またはリン含有カルボン酸無水物は、ホスホン酸無水物よりも容易に工業的に得ることができ、これらは、例えばポリエステル繊維の難燃化処理に使用されている。さらに、良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造ができ、リン含有量を変化させることのできるリン変性エポキシ樹脂組成物については、特許公開平成10年第36636号に示されている。しかしながら開示されている樹脂骨格は、脂肪鎖の比率が高く、耐熱性や難燃性に劣ることがある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造でき、しかも、耐熱性や難燃性に優れたリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

Under inconvenient condition, to poly odor element there are times when di benzo dioxin and furan which are converted are formed. Therefore, not adding compound which bromination is done, there was demand vis-a-vis epoxy resin composition which can achieve flame resistance which is required.

[0004] For flame retardation treatment of epoxy resin composition, filler and for example aluminum oxide hydrate (German Unexamined Patent Publication No. 35 40 524 specification) which possess fire-extinguishing effect are proposed. Furthermore, suitable flame resistance can be acquired by adding ammonium polyphosphate or combining with aluminum oxide hydrate with alone. You can use also red phosphorus in place of ammonium polyphosphate. (German Unexamined Patent Publication No. 17 45 796 specification)

[0005] As flame resistance plastic additive, multiple liquid organophosphorus compound is lectured so far. But, as for deficiency of these types, there is a "plasticizing action" where these additive are considerable. In case of epoxy resin which it hardens, plasticizing action appears in the decrease where glass transition temperature is considerable, drilling behavior and wear property decrease furthermore, in molded article.

[0006] To assure flame retardation treatment it is possible epoxy resin making use of the epoxide functionality phosphonic acid ester, but synthesis of phosphonic acid ester becomes very complicated. Furthermore phosphorus modified epoxy resin be able to acquire polyepoxide compound by reacting with the anhydride of phosphonic acid or phosphinic acid, and satisfactory flame resistance is shown considerably. Be able to acquire phosphorus content dicarboxylic acid or phosphorus content carboxylic acid anhydride, easily in industrially in comparison with phosphonic acid anhydride, these are used for flame retardation treatment of the for example polyester fiber. Furthermore, it possesses satisfactory flame resistance, and can designate production easily as inexpensive, phosphorus content it is shown in Japan Unexamined Patent Publication Hei forming 10 year 3rd 6636 number concerning phosphorus modified epoxy resin composition which can change. But there are times when as for resin skeleton which is disclosed, the ratio of aliphatic chain is high, is inferior to heat resistance and flame resistance.

[0007]

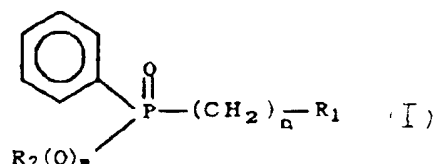
[Problems to be Solved by the Invention] Problem of this invention and to have satisfactory flame resistance, be able to produce easily in inexpensive, furthermore, it is to offer phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which is superior in heat resistance and flame resistance.

[0008]

【課題を解決するための手段】この課題は、下記化学構造式(I)

【0009】

【化3】



【0010】で表されるリン含有化合物を含有する、冒頭に述べた種類のリン含有エポキシ樹脂組成物により達成される。

【0011】このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、100重量部のエポキシ樹脂当たり、好ましくは10～100重量部の化学構造式(I)または(II)で表されるリン含有化合物を含有し、その際全体のエポキシ樹脂および化学構造式(I)で表されるリン含有化合物と硬化剤との重量比は、(1～80):1である。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、ハロゲン含有しないことが好ましい。

【0012】このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、5～300重量部のリン不含エポキシ樹脂を含有することが好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、5～300重量部のその他の成分および／または充填剤を含有することが好ましい。前記充填剤が無機充填材で、さらに、無機充填材が水酸化物であることが好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、0.5～13重量%のリンを含有することが好ましい。

【0013】このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、1～6重量%のリンを含有することが特に好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、促進剤を含有することが好ましい。このリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物は、下記化学構造式(II)

【0014】

[Means to Solve the Problems] As for this problem, below-mentioned chemical structure formula (I)

[0009]

[Chemical Formula 3]

[0010] It is achieved by phosphorus content epoxy resin composition of types which so contains phosphorus-containing compound which is displayed, expresses to beginning.

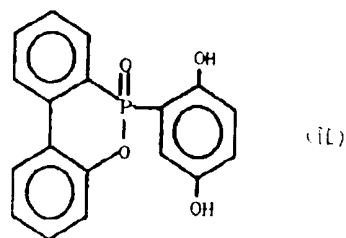
[0011] This phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition per epoxy resin of 100 parts by weight, contains phosphorus-containing compound which is displayed with chemical structure formula (I) or (II) of preferably 10 to 100 parts by weight, at that occasion weight ratio of the epoxy resin of entirety and phosphorus-containing compound and curing agent which are displayed with chemical structure formula (I) is (1 to 80):1. As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, it is desirable not to contain halogen.

[0012] As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, it is desirable to contain phosphorus uncontained epoxy resin of 5 to 300 parts by weight. As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, it is desirable to contain other component and/or filler of the 5 to 300 parts by weight. Aforementioned filler being inorganic filler, furthermore, it is desirable for inorganic filler to be hydroxide. As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, it is desirable to contain phosphorus of 0.5 to 13 wt%.

[0013] As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, especially it is desirable to contain phosphorus of the 1 to 6 wt%. As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, it is desirable to contain promoter. As for this phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition, below-mentioned chemical structure formula (II)

[0014]

【化 4】



【0015】で表される化合物を含有することが好ましい。本発明は、同様にエポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、化学構造式(I)で表されるリン含有化合物とエポキシ樹脂と硬化剤を用いてリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物を製造するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法にも関し、さらには、エポキシ樹脂、リン含有化合物および硬化剤を含有するリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物の製造方法において、第一反応段階でエポキシ樹脂を、化学構造式(I)で表されるリン含有化合物と反応させ、次いで第二反応段階で硬化剤を用いて反応生成物をリン変性難燃性エポキシ樹脂組成物に転換することからなる上記方法にも関する。

【0016】この第一反応段階は、無溶媒でも、溶媒中でも実施することができる。溶媒中で実施する場合、使用することのできる非プロトン性極性溶媒は、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジアルキルエーテル、グリコールエーテル、ケトンおよび/またはエステル、その他メトキシプロパノール、ハロゲン化炭化水素、脂肪族、脂環式および/または芳香族炭化水素のそれぞれまたはそれらの混合物が溶媒として使用できる。また、第一反応手段が終了した後溶媒を冷却を兼ねて添加しても良い。

【0017】第一反応段階の反応は、好ましくは0～+250℃の温度で行われる。この反応は100～200℃の温度で行うことが特に好ましい。第二反応段階の反応は、好ましくは0～200℃の温度で行われる。この反応は100～180℃の温度で行うことが特に好ましい。本発明は、さらに新規のエポキシ樹脂組成物を用いた成形品、成形組成物、コーティング材料、樹脂付き銅箔または積層体を使用する方法にも関する。

[Chemical Formula 4]

[0015] So it is desirable to contain compound which is displayed.

As for this invention, In same way epoxy resin, In manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which contains phosphorus-containing compound and curing agent putting. Even in manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which produces phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition making use of the phosphorus-containing compound and epoxy resin and curing agent which are displayed with the chemical structure formula (I) to regard, Furthermore, reacting with phosphorus-containing compound which with first reaction step is displayed the epoxy resin, with chemical structure formula (I) in manufacturing method of phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition which contains the epoxy resin, phosphorus-containing compound and curing agent, next it regards also the above-mentioned method which consists of fact that reaction product is converted to phosphorus modified flame resistance epoxy resin composition making use of curing agent with second reaction step.

[0016] solventless and it can execute this first reaction step, in solvent. When it executes in solvent, aprotic polar solvent which can use, N- methyl pyrrolidone, the dimethylformamide, tetrahydrofuran, dioxane, dialkyl ether, glycol ether and ketone and/or ester, in addition can use each one or mixture of those of methoxy propanol, halogenated hydrocarbon, the aliphatic and alicyclic and/or aromatic hydrocarbon as solvent. In addition, after first reaction means ends, combining cooling, it is good adding solvent.

[0017] Reaction of first reaction step is done with temperature of preferably 0 to +250 °C. As for this reaction especially it is desirable to do with temperature of 100 to 200 °C. Reaction of second reaction step is done with temperature of preferably 0 to 200 °C. As for this reaction especially it is desirable to do with temperature of 100 to 180 °C. this invention furthermore regards also method which is used for the molded article, molding composition, coating material, resin-applied coning copper foil or laminate which use epoxy resin composition of novel.

【0018】本発明は、さらに得られたエポキシ樹脂組成物を使用して製造される、繊維、不織布または織布の状態の無機または有機強化材料を基材とするプレプレグおよび積層板にも関する。

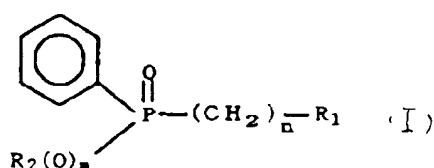
【0019】

【発明の実施の形態】

【0020】本発明において使用されるリン含有化合物は、下記化学構造式(I)

【0021】

【化5】



【0022】で表される化合物で、エポキシ樹脂と反応性を有するもので、式中、R1は2個以上のフェノール性OH基を含む化合物、nは、0乃至3の整数で、R1としては、例えば下記化学構造式群A

【0023】

[0018] It regards also prepreg and laminated board where this invention is produced, furthermore using epoxy resin composition which is acquired, designates inorganic or organic reinforcing material of the state of fiber and nonwoven fabric or woven fabric as substrate.

[0019]

< Embodiment of Invention >

[0020] Regarding to this invention, as for phosphorus-containing compound which is used, the below-mentioned chemical structure formula (I)

[0021]

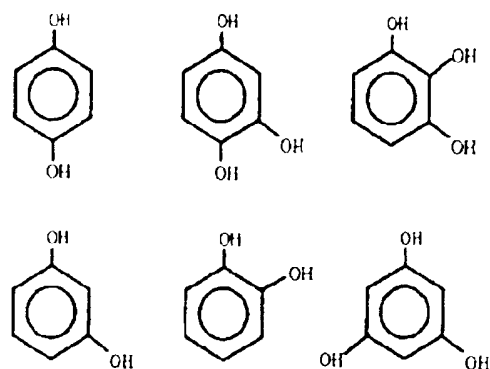
[Chemical Formula 5]

[0022] So with compound which is displayed, being something which possesses the epoxy resin and reactivity, in Formula, as for R1 as for the compound and n which include phenolic OH group of 2 or more, with the integer of 0 to 3, as R1, for example below-mentioned chemical structure formula group A

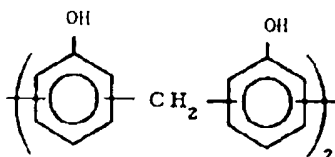
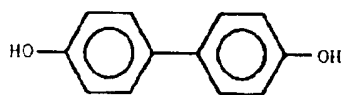
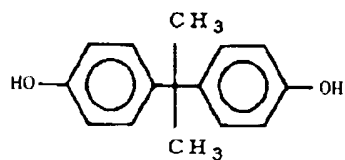
[0023]

【化 6】

[Chemical Formula 6]



A



【0024】などで示されるものがある。さらに、R₂は1～8個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基またはアリール基または1～18個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ置換アルキル基またはアリール基であり、R₂は、P原子と共に環を形成してもよく、mは0または1で、例えば、下記化学構造式群B

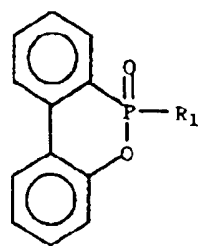
【0025】

[0024] Such as with there are some which are shown. Furthermore, R₂ alkyl group of straight chain or branched chain where 1 to 8 has the carbon atom, cyclohexyl group, cyclopentyl group or aryl group or to be alkyl or alkoxy-substituted alkyl group or aryl group where 1 to 18 has carbon atom, R₂ with P atom may form ring, as for m with 0 or 1, for example below-mentioned chemical structure formula group B

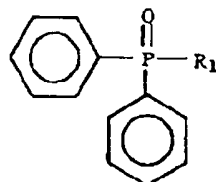
[0025]

【化 7】

[Chemical Formula 7]



B



【0026】などで示される。また、リン化合物は、ホスフィンオキシドとベンゾキノンとの反応やホスフィンオキシドとアリル基を有する多官能フェノールとの反応によって得られる。

【0027】本発明において使用されるハロゲン不含のエポキシド化合物（以下、ポリエポキシド化合物ともいう）は、飽和または不飽和であることができ、そして脂肪族、脂環式、芳香族および／またはヘテロ環式であることができる。さらに、これらは、混合または反応条件下に妨げとなる副反応を生じない置換基、例えばアルキルまたはアリール置換基、エーテル基等を含有していてもよい。異なるポリエポキシド化合物の混合物を使用することもできる。これらのポリエポキシド化合物の平均分子量Mnは、約9000までであることができるが、一般には約150～4000である。

【0028】これらのポリエポキシド化合物は、例えば多価、好ましくは二価アルコール類、フェノール類、これらのフェノール類の水素化生成物および／またはノボラック類（酸性触媒の存在下における一価または多価フェノール類、例えばフェノールおよび／またはクレゾール類とアルデヒド類、好ましくはホルムアルデヒドの反応生成物）を基材とするポリグリシジルエーテルであり、これらは公知の方法、例えばポリオールをエピクロロヒドリンと反応させることによって得られる。

【0029】好適な多価フェノール類の例は、レゾルシノール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（ビスフェノールA）、ジヒドロキシジフェニルメタン（ビスフェノールF）の異性体混合物、4-

[0026] Such as with it is shown. In addition, phosphorus compound is acquired by reaction with reaction and phosphine oxide with phosphine oxide and benzoquinone and polyfunctional phenol which possesses allyl group.

[0027] Regarding to this invention, as for epoxide compound (Below, even polyepoxide compound you call) of halogen uncontained which is used, it is possible, and to be a saturated or unsaturated, it is possible to be a aliphatic, a alicyclic and a aromatic and/or heterocyclic. Furthermore, these, under mixing or reaction condition may contain substituent, the for example alkyl or aryl substituent and ether group etc which do not cause side reaction which becomes the interference. It can also use blend of polyepoxide compound which differs. To be it is possible average molecular weight Mn of these polyepoxide compound, to approximately 9000, but it is approximately 150 to 4000 generally.

[0028] These polyepoxide compound are polyglycidyl ether which designates hydrogenation product and/or novolak (In under existing of acid catalyst reaction product of univalent or polyvalent phenols, for example phenol and/or cresol and the aldehydes and preferably formaldehyde) of for example polyvalent, the preferably dihydric alcohol, phenols and these phenols as substrate, these are acquired the known method and for example polyol by reacting with epichlorohydrin.

[0029] Example of preferred polyvalent phenols, isomeric mixture of resorcinol, hydroquinone, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) and the dihydroxy diphenylmethane (bisphenol F), is 4,4'-dihydroxy biphenyl

4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルシフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ第三ブチルフェニル)プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルである。

【0030】ここでは、ビスフェノールAおよびビスフェノールFが好ましい。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルも、ポリエポキシド化合物として好適である。このような多価アルコールの好ましい例は、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリアルキレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンおよびペンタエリトリールである。

【0031】その他の好適なポリエポキシド化合物は、(ポリ)グリシジルエステルであり、これらはエピクロロヒドリンまたは同様のエポキシド化合物を、脂肪族、脂環式または芳香族ポリカルボン酸、例えばシュウ酸、アジピン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸またはヘキサヒドロフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸および二量化した脂肪酸と反応させることにより得られる。これらの例は、ジグリシジルテレフタレートおよびジグリシジルヘキサヒドロフタレートである。

【0032】分子鎖に沿ってランダムに配置されたエポキシド基を含有するポリエポキシド化合物であって、これらのエポキシド基を含有するオレフィン性不飽和化合物、例えばアクリル酸またはメタクリル酸のグリシジルエステルを使用した乳化共重合により製造することができるポリエポキシド化合物は、いくつかの場合には有利に使用することができる。

【0033】その他の使用することのできるポリエポキシド化合物の例は、ヘテロ環系に基づく化合物であり、例えばヒダントインエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートおよび/またはそのオリゴマー、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノジフェニルエーテル、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルエーテル、テトラキス(4-グリシジルオキシフェニル)エタン、ウラゾールエポキシド、ウラシルエポキシド、オキサゾリジノン変性エポキシ樹脂である。その他のポリエポキシドは、芳香族アミン、例えばアニリン、例えばN,N'-ジグリシジルアニリン、ジアミノジフェニルメタンおよびN,N'-ジメチルジアミノジフェニルメタンまたはN,N'-ジメチルジアミノジフェニルスルホンを経材とするものである。その他の好適なポリエポキシド化合物は、Henry Lee and Kris Nevilleによる"Handbook of Epoxy

cyclohexane, 4,4'- dihydroxy-3,3'- dimethyl biphenyl propane, 4,4'- dihydroxy biphenyl, 4,4'- dihydroxy benzophenone, 1,1'- bis (4- hydroxyphenyl) ethane, the 1,1'- bis (4- hydroxyphenyl) isobutane, 2,2- bis (4- hydroxy t-butyl phenyl) propane, bis (2- hydroxy naphthyl) methane, 1,5- dihydroxy naphthalene, tris (4- hydroxyphenyl) methane and 1,1'- bis (4- hydroxyphenyl) ether.

[0030] Here, bisphenol A and bisphenol F are desirable. Also polyglycidyl ether of polyvalent aliphatic alcohol, is ideal as polyepoxide compound. Example where this kind of polyhydric alcohol is desirable, is 1,4- butanediol, the 1,6- hexanediol, polyalkylene glycol, glycerol, trimethylolpropane, 2,2- bis (4- hydroxy cyclohexyl) propane and pentaerythritol.

[0031] Other preferred polyepoxide compound are (poly) glycidyl ester, these are acquired epichlorohydrin or the similar epoxy compound, aliphatic, alicyclic or aromatic polycarboxylic acid, for example oxalic acid, the adipic acid, glutaric acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid or hexahydrophthalic acid, the 2,6- naphthalenedicarboxylic acid and by reacting with aliphatic acid which dimerization is done. These examples are diglycidyl terephthalate and diglycidyl hexahydrophthalate.

[0032] Being a polyepoxide compound which contains epoxide group which is arranged in random along side molecular chain, when it is several, you can use polyepoxide compound which can produce with emulsion copolymerization which uses glycidyl ester of olefinic unsaturated compound and the for example acrylic acid or methacrylic acid which contain these epoxide group, profitably.

[0033] Example of polyepoxide compound which other things can use is compound which is based on heterocyclic ring system, oligomer of for example hydantoin epoxy resin and triglycidyl isocyanurate and/or, is the triglycidyl- p- amino phenol, triglycidyl- p- amino diphenylether, tetra glycidyl dianino diphenylmethane, tetra glycidyl dianino diphenylether, tetrakis (4- glycidyl oxy phenyl) ethane, urazole epoxide, the uracil epoxide and oxazolidinone modified epoxy resin. Other polyepoxide are something which designates aromatic amine, for example aniline, the for example N, N'- diglycidyl aniline, dianino diphenylmethane and N,N'- dimethylamino diphenylmethane or N,N'- dimethylamino diphenylsulfone as substrate. Other preferred polyepoxide compound, are stated in "handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book company, 1967, due to Henry Lee article "Epoxy Resins", American Chemical Society, 1970,

Resins", McGraw-Hill Book Company, 1967, Henry Lee による論文"Epoxy Resins", American Chemical Society, 1970, Wagner/Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag (1971), 5th edition, 174 ff., "Angew. Makromol. Chemie", Vol. 44 (1975), pages 151 to 163, ドイツ特許出願公開第27 57 733 号明細書およびヨーロッパ特許出願公開第0 384 939 号明細書に記載されている。

【0034】好ましく使用されるポリエポキシド化合物は、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールSを基材とするビスグリシジルエーテル（これらのビスフェノール類とエピクロロ（ハロ）ヒドリンの反応生成物）またはそれらのオリゴマー、フェノールホルムアルデヒドおよび/またはクレゾールホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、およびフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸および/またはヘキサヒドロフタル酸およびトリメリト酸のジグリシジルエーテル、芳香族アミンおよびヘテロ環式窒素塩基のN-グリシジル化合物、例えばN,N'-ジグリシジルアニリン、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN,N,N',N'-テトラグリシジビス（p-アミノフェニル）メタン、ヒダントインエポキシ樹脂およびアラキド（aracid）エポキシ樹脂、および多価脂肪族アルコール、例えば1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパンおよびポリアルキレングリコールのジ-およびポリグリシジル化合物である。

【0035】さらにオキサゾリジノン変性エポキシ樹脂も好適である。これらの化合物は、公知である（"Angew. Makromol. Chem.", Vol. 44 (1975), pages 151 to 163, および米国特許第3 334 110 号参照）。これらの好ましい例は、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとジフェニルメタンジイソシアネートとの（好適な促進剤の存在下における）反応生成物である。新規のコーティング組成物の製造に関しては、ポリエポキシ樹脂は、単独または混合物として存在することができる。ここで使用する「硬化」という用語は、一般に同時に造形を伴った可溶性、可溶融性ポリエポキシドからの固体の不溶性、不融性の三次元的に架橋した生成物への転換を意味しており、例えば含浸構造、コーティングおよび接着結合を与える。

【0036】使用することのできる硬化剤の例は、脂肪族、脂環式、芳香族およびヘテロ環式アミン、例えばビス（4-アミノフェニル）メタン、アニリンホルムアルデヒド樹脂、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、 π -キシリレンジアミン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）

the Wagner Sarx, "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag (1971), 5th edition, 174 ff., "Angew. Makromol. Chemie", Vol. 44 (1975), pages 151 to 163, German Unexamined Patent Publication No. 27 57 733 specification and European Patent Application Publication No. 0 384 939 specification due to Henry Lee and Kris Neville.

[0034] Is used desirably as for polyepoxide compound which, bisphenol A, bis glycidyl ether which designates bisphenol F and bisphenol S as substrate (These bisphenols and reaction product of epichloro (halo-) hydrin) or the oligomer of those, diglycidyl ester of polyglycidyl ether, and phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid and/or hexahydrophthalic acid and trimellitic acid of phenol - formaldehyde and/or cresol - formaldehyde novolak, N-glycidyl compound of aromatic amine and heterocyclic nitrogen base, it is a di- and a poly glycidyl compound of for example N, N'-diglycidyl aniline, N, N, O- triglycidyl- p- amino phenol, the triglycidyl isocyanurate and N, N, N', N'- tetra glycidyl bis (p- amino phenyl) methane, hydantoin epoxy resin and アラキド (ar acid) epoxy resin, and the polyvalent aliphatic alcohol, for example 1, 4- butanediol, trimethylolpropane and polyalkylene glycol.

[0035] Furthermore also oxazolidinone modified epoxy resin is ideal. These compound are public knowledge, ("Angew. Makromolekulare Chemie (0025-116X, MACEAK)", Vol. 44 (1975), pages 151 to 163, and U. S. Patent No. 3 334 110 number reference). Example where these are desirable is (In under existing of preferred promoter.) reaction product of bisphenol A diglycidyl ether and the diphenylmethane diisocyanate. In regard to production of coating composition of novel, it can exist the poly epoxy resin, or as blend with alone. You use here "Hardening" with as for term which is said, insolubility of the solid from solubility and soluble solubility polyepoxide which accompany molding generally simultaneously, in three-dimensional of infusibility we to mean conversion to the product which crosslinking is done, for example impregnation structure, the coating and glueing connection are given.

[0036] Can use as for example of curing agent which, aliphatic, alicyclic, aromatic and heterocyclic amine, for example bis (4- amino phenyl) methane, aniline - formaldehyde resin, the bis (4- amino phenyl) sulfone, ethylenediamine, 1, 3- propanediamine, hexamethylene diamine, diethylenetriamine, triethylene tetraamine, the 2, 2, 4- trimethyl-1, 6- hexane diamine, m- xylylene diamine, bis (4- amino cyclohexyl) methane, 2, 2- bis (4- amino cyclohexyl) propane, 3-

メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン(イソホロンジアミン)、ポリアミドアミン、ポリフェノール類、例えばヒドロキノン、レゾルシノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)およびフェノール-アルデヒド樹脂、ポリカルボン酸およびその無水物、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、およびヒロメリト酸二無水物である。さらに、触媒的硬化剤、例えばシアノグアニジン、またはフリーデル-クラフツ触媒、例えば三フッ化ホウ素を使用することも可能である。

【0037】硬化剤としてアミンを使用する場合には、それらは、通常エポキシ当量当たり0.35~1.25当量の量で使用される。ポリカルボン酸またはその無水物の場合には、エポキシ当量当たり0.4~1.1当量が使用される。特に好適な促進剤は、イミダゾール誘導体、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールおよび2-ヘプタデシルイミダゾールであり、そしてホスフィン、金属セッケンおよびアセチルアセトナトも好適である。

【0038】好適な反応性希釈剤は、例えばエピクロロヒドリンと反応する低分子量の単または多官能性アルコールである。ポリエポキシ化合物とリン含有ジカルボン酸またはリン含有カルボン酸無水物の当量の比率を変化させることによって、新規の樹脂のリン含有量を調整することができる。当量比は、好ましくは1:0.1から1:0.8であり、特に好ましくは1:0.1から1:0.4である。エポキシ樹脂とリン含有ジカルボン酸またはリン含有カルボン酸無水物との反応により、依然として可溶性および/または可溶性であるリン変性エポキシ樹脂が得られ、これは、場合によっては溶液中であって貯蔵安定性であり、取り扱いが容易である。

【0039】溶媒を使用する場合には、それらは非プロトン性であり、好ましくは極性である。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、エーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1~6個の炭素原子を有する場合によっては分岐したアルキル基を有するモノアルコールのエチルグリコールエーテル、プロピレングリコールエーテル、ブチルグリコールエーテル、ケトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エステル、エチルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールアセテートおよびメトキシプロピルアセテート、メトキシプロパノール、その他ハロゲン化炭化水素および脂環式および/または芳香族炭化水素であり、これらのうちヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエンおよびシキシレン等の溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独でまたはそれらの混合物として使用することができる。

aminomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexylamine (isophorone diamine), polyamide amine, the polyphenols, for example hydroquinone, resorcinol, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) and phenol-aldehyde resin, the polycarboxylic acid and its anhydride, it is a for example phthalic anhydride, a tetrahydrophthalic acid anhydride, a hexahydrophthalic acid anhydride, and a pyromellitic acid dianhydride. Furthermore, catalytic curing agent, for example cyano guanidine or Friedel-Craft catalyst, also it is possible to use for example boron trifluoride.

[0037] When amine is used as curing agent, those are usually used at quantity of epoxide per equivalent 0.35 to 1.25 equivalent. In case of polycarboxylic acid or its anhydride, epoxide per equivalent 0.4 to 1.1 equivalent is used. Especially, preferred promoter, is imidazole derivative, for example 2-methyl imidazole, 2-phenyl imidazole and the 2-heptadecyl imidazole, and also phosphine, metal soap and acetylacetonate are ideal.

[0038] Preferred reactive diluent low molecular weight which reacts with for example epichlorohydrin single or is the polyfunctionality alcohol. phosphorus content of resin of novel can be adjusted polyeepoxide compound and the phosphorus content dicarboxylic acid or phosphorus content carboxylic acid anhydride ratio of equivalent by changing. equivalent ratio is 1:0.8 from preferably 1:0.1, is 1:0.4 from particularly preferably 1:0.1. phosphorus modified epoxy resin which is a soluble solubility and/or solubility of epoxy resin and with reaction with the phosphorus content dicarboxylic acid or phosphorus content carboxylic acid anhydride, as still is acquired, this it is in solution depending upon in case and being shelf life, handling is easy.

[0039] When solvent is used, those are aprotic, are preferably polarity. for example N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, ether, diethyl ether, tetrahydrofuran, dioxane, Depending upon when it possesses carbon atom of 1 to 6 possesses the alkyl group which diverges ethyl glycol ether of monoalcohol which, propylene glycol ether, butyl glycol ether, ketone, acetone, methylethyl ketone, methyl isopropyl ketone, the methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, ester, ethyl acetate, butyl acetate, ethyleneglycol acetate and the methoxypropyl acetate and methoxy propanol, in addition it is a halogenated hydrocarbon and a alicyclic and/or aromatic hydrocarbon, hexane among these, heptane, cyclohexane, toluene and di xylene or other solvent are undesirable. You can use these solvent, or as mixture of those with alone.

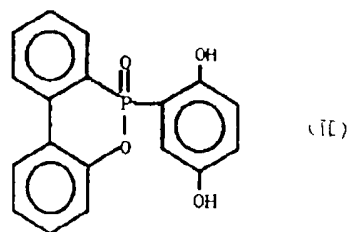
【0040】このエポキシ樹脂組成物は、好ましくはガラス布またはガラス繊維で強化される。このエポキシ樹脂組成物は、充填剤、例えば、メラミン、リン成分の難燃剤、無機充填材としてはシリカ、タルク、石英粉末、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等を充填することができ、これらの充填材の量によりリンの含有量を調整することもできる。このエポキシ樹脂組成物は、表面コーティングに使用することができる。これらは、電子部品の封入材料として、また積層体、樹脂付き銅箔、積層板および接着剤用として用いることができる。

【0041】

【実施例】以下の実施例により本発明を説明する。実施例1～実施例10では、下記化学構造式(II)で表されるリン化合物を使用した。

【0042】

【化8】



【0043】（実施例1）1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物（10（2,5-ジヒドロキシフェニル）-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキソド（HCA-HQ、三光株式会社製））161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（Epiclon850S、大日本インキ化学工業製）380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、148℃で1時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物をフッ素樹脂シート上に塗布し、冷却することにより固化物を得た。この固化物を粉碎して白色樹脂粉末Aが得られる。得られた白色樹脂粉末A54gとトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤（KA-7752、大日本インキ化学工業株式会社製）9.5gを170℃のホットプレート上でよく混合しながら板状のゲル化物を得た。このゲル化物を2mmのスペーサーをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170℃70分加熱し、板状の硬化物を得た。

[0040] This epoxy resin composition is strengthened with preferably glass cloth or glass fiber. It is possible also as for this epoxy resin composition, silica, talc, the quartz powder, aluminum oxide, aluminum oxide hydrate, aluminum hydroxide and magnesium hydroxide etc to be possible flame retardant of filler, for example melamine and phosphorus component, as the inorganic filler, to be filled, to adjust content of phosphorus with the quantity of these filler. You can use this epoxy resin composition, for surface coating. You can use these, as encapsulating material of electronic part, in addition laminate and resin-applied coming copper foil, as laminated board and one for adhesive.

[0041]

[Working Example(s)] This invention is explained with Working Example below. With Working Example 1 to Working Example 10, phosphorus compound which is displayed with below-mentioned chemical structure formula (II) was used.

[0042]

[Chemical Formula 8]

[0043] (Working Example 1) In flask of 1L, phosphorus compound (10(2,5-dihydroxy phenyl)-10H-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (Epiclon 850S, Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make) 380g, triphenylphosphine 0.5g was added, transparent liquid which has brown by 1 hour heating with 148 °C was acquired. liquid was applied on fluororesin sheet, solidified product was acquired by cooling. powder fragment doing this solidified product, white resin powder A is acquired. While on hot plate of 170 °C mixing phenol curing agent (KA-7752, Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make) 9.5g which possesses white resin powder A54g and triazine backbone which are acquired well, it acquired gelled product of platelet. clamping it did this gelled product with iron sheet which does spacer of the 2 mm, 170 °C 70 min heated with pressure of 30 kg/cm², acquired the cured product of platelet.

(実施例 2) 300mL のヒーカーに、化学構造式 (I) で表されるリン化合物 (10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ、三光株式会社製)) 16g、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YD128、東都化成製) 38g、トリアジン骨格を有するフェノール硬化剤 (KA-7052、大日本インキ化学工業株式会社製) 9g、トリフェニルホスフィン 0.1g を添加し、よく混合する。その後、この混合物を 170°C のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を 2mm のスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm² の圧力で 170°C 70 分加熱し、板状の硬化物を得た。

(実施例 3) 300mL のヒーカーに、化学構造式 (I) で表されるリン化合物 (10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ、三光株式会社製)) 16g、グレゾールノボラック型エポキシ樹脂の 75% MEK 溶液 (YDCN704-EK75、東都化成製) 59g、ジシアンジアミド 1g、トリフェニルホスフィン 0.1g を添加し、よく混合する。その後、この混合物を 170°C のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を 2mm のスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm² の圧力で 170°C 70 分加熱し、板状の硬化物を得た。

(実施例 4) 300mL のヒーカーに、化学構造式 (II) で表されるリン化合物 (10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ、三光株式会社製)) 16g、トリアジン系エポキシ樹脂 (TEPIC-S、日産化学製) 42g、ジシアンジアミド 2g、トリフェニルホスフィン 0.1g を添加し、よく混合する。その後、この混合物を 170°C のホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を 2mm のスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm² の圧力で 170°C 70 分加熱し、板状の硬化物を得た。

(実施例 5) 1L のフラスコに、化学構造式 (II) で表されるリン化合物 (10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ、三光株式会社製)) 161g、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (YD128、東都化成製) 380g、トリフェニルホスフィン 0.5g を添加し、145°C で 2.5 時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド 39g、メトキシプロパノール 129g、メチルエチルケトン 77g を添加し、同成分 69wt% の樹脂溶液 A を得た。次に 1L のフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤

(Working Example 2) In beaker of 300 ml, phosphorus compound (10(2,5- dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 16g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 38g, phenol curing agent (KA-7052, Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make) 9g which possesses the triazine backbone, it adds triphenylphosphine 0.1 g, mixes well. While after that, starting letting flow this blend to on the hot plate of 170 °C, well mixing, you obtain gelled product of platelet. clamping it did this gelled product with iron plate which does spacer of the 2 mm, 170 °C 70 min heated with pressure of 30 kg/cm², acquired the cured product of platelet.

(Working Example 3) In beaker of 300 ml, phosphorus compound (10(2,5- dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 16g which is displayed with the chemical structure formula (II), 75 % MEK solution (YDCN704- EK75, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 59g of cresol black type epoxy resin, it adds the dicyanodiamide 1g and triphenylphosphine 0.1 g, mixes well. While after that, starting letting flow this blend to on the hot plate of 170 °C, well mixing, you obtain gelled product of platelet. clamping it did this gelled product with iron plate which does spacer of the 2 mm, 170 °C 70 min heated with pressure of 30 kg/cm², acquired the cured product of platelet.

(Working Example 4) In beaker of 300 ml, phosphorus compound (10(2,5- dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 16g which is displayed with the chemical structure formula (II), triazine type epoxy resin (TEPIC-S, Nissan Chemical Industries, Ltd. (DB 69-054-4069) make) 42g, it adds dicyanodiamide 2g and triphenylphosphine 0.1 g, mixes well. While after that, starting letting flow this blend to on the hot plate of 170 °C, well mixing, you obtain gelled product of platelet. clamping it did this gelled product with iron plate which does spacer of the 2 mm, 170 °C 70 min heated with pressure of 30 kg/cm², acquired the cured product of platelet.

(Working Example 5) In flask of 1L, phosphorus compound (10(2,5- dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%, 60 % MEK solution (KA 705 2- M60,

の60%MEK 溶液 (KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 89 g とメチルエチルケトン55g、樹脂溶液A350 g を添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm 、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160 °C、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ね合わせ、圧力30kg/cm²の温度170 °Cにて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例6) 1 Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物 (10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 380 g、トリフェニルホスフィン0.5 g を添加し、165°Cで1時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77g を添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK 溶液 (KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 67 g とメチルエチルケトン50g、樹脂溶液A350 g を添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm 、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160 °C、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ね合わせ、圧力30kg/cm²の温度170 °Cにて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例7) 1 Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物 (10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド (HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 380 g、トリフェニルホスフィン0.5 g を添加し、145°Cで2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77g を添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK 溶液 (KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 45 g とメチルエチルケトン45g、樹脂溶液A350 g を添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm 、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160°C、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは4

Dainippon Ink & Chemicals Inc (DB 69-057-4512) make) 89g and methylethylketone 55g and resin solution A350 g of phenol curing agent which possesses triazine backbone next in flask of 1L were added and the resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160 °C and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 40 %. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170 °C of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Working Example 6) In flask of 1L, phosphorus compound (10-(2,5-dihydroxy phenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has browned by 1 hour heating with 165 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. 60 % MEK solution (KA 705 2- M60, Dainippon Ink & Chemicals Inc (DB 69-057-4512) make) 67g and methylethylketone 50g and resin solution A350 g of phenol curing agent which possesses triazine backbone next in flask of 1L were added and the resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160 °C and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 40 %. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170 °C of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Working Example 7) In flask of 1L, phosphorus compound (10-(2,5-dihydroxy phenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has browned by 2.5 hours heating with 145 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. 60 % MEK solution (KA 705 2- M60, Dainippon Ink & Chemicals Inc (DB 69-057-4512) make) 45g and methylethylketone 45g and resin solution A350g of phenol curing agent which possesses triazine backbone next in flask of 1L were added and the resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the

0%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例8) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製))161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製)380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにフェノール硬化剤(タマノール752, 荒川化学株式会社製)47gをメチルエチルケトン80gに溶解させた後、樹脂溶液A350gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200μm、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例9) 1Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物(10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(HCA-HQ, 三光株式会社製))161g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128, 東都化成製)380g、トリフェニルホスフィン0.5gを添加し、145℃で2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39g、メトキシプロパノール129g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1Lのフラスコにクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の75%MEK溶液(YDCN704-EK75, 東都化成製)127gとジメチルホルムアミド22g、メチルエチルケトン65gを添加し、よく攪拌し均一な溶液を得た。そこに樹脂溶液A350g、イミダゾール(2E4MZ, 四国化成工業株式会社製)0.7g、ジシアンジアミド9gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200μm、秤量210g/cm²のガラスクロスに含浸し、160℃、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170℃にて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

prepreg was acquired 160℃ and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 40%. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170℃ of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Working Example 8) In flask of 1L, phosphorus compound (10-(2,5-dihydroxy phenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145℃ was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. Next in flask of 1L phenol curing agent (Tamanor 752, Arakawa Chemical Industries Ltd. (DB 69-057-3977) KK make) 47g after melting, the resin solution A 350 g was added in methylethylketone 80g and resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160℃ and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 40%. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170℃ of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Working Example 9) In flask of 1L, phosphorus compound (10-(2,5-dihydroxy phenyl)-10H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145℃ was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. It added 75% MEK solution (YDCN704-EK75, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 127 g and dimethylformamide 22g and methylethylketone 65g of cresol novolac type epoxy resin next in flask of 1L, agitated well and acquired uniform solution. resin solution A 350 g and imidazole (2E4MZ and Shikoku Chemicals Corporation (DB 69-053-8434) make) 0.7g, dicyanodiamide 9 g was added there and the resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160℃ and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 40%. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170℃ of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(実施例10) 1 Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物 (10 (2,5-ジヒドロキシフェニル) - 10H - 9 オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 380 g、トリフェニルホスフィン0.5 gを添加し、145 °Cで2.5 時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK溶液 (KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 67 gとメチルエチルケトン75g、樹脂溶液A350g、水酸化アルミニウム (ナカライテスク社製) 120gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160 °C、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは42%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170 °Cにて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例11) 1 Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物 (10 (2,5-ジヒドロキシフェニル) - 10H - 9 オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 380 g、トリフェニルホスフィン0.5 gを添加し、145°Cで2.5 時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 LのフラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 90 gとジメチルホルムアミド25 g、メチルエチルケトン60 gを添加し、よく攪拌し均一な溶液を得た。そこに樹脂溶液A350 g、イミダゾール (2E4MZ、四国化成工業株式会社製) 1.0g、ジシアジアン10 gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160 °C、5 分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは40%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170 °Cにて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(実施例12) 1 Lのフラスコに、化学構造式(II)で表されるリン化合物 (10 (2,5-ジヒドロキシフェニル) - 10H - 9 オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキシド (HCA-HQ, 三光株式会社製)) 161 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 380 g、トリフェニルホスフィン0.5 gを添加し、145°Cで2.5 時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分69wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 Lのフラスコにトリアジン骨格を有するフェノール硬化剤の60%MEK溶液 (KA7052-M60, 大日本インキ化学工業株式会社製) 67 gとメチルエチルケトン75g、樹脂溶液A350g、水酸化アルミニウム (ナカライテスク社製) 120gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μm、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160 °C、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは42%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170 °Cにて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(Working Example 10) In flask of 1L, phosphorus compound (10(2,5-dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. 60 % MEK solution (KA 705 2- M60, Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make) 67g and methylethylketone 75g, resin solution A350g and aluminum hydroxide (Nacalai Tesque Inc. (DB 69-053-8079) supplied) 120g of phenol curing agent which possesses triazine backbone next in flask of 1L were added and resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160 °C and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 42 %. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170 °C of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Working Example 11) In flask of 1L, phosphorus compound (10(2,5-dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. It added bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 90g and dimethylformamide 25g and methylethylketone 60g next in the flask of 1L, agitated well and acquired uniform solution. resin solution A350 g and imidazole (2E4MZ and Shikoku Chemicals Corporation (DB 69-053-8434) make) 1.0g, dicyanodiamide 10g was added there and the resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160 °C and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 40 %. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170 °C of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Working Example 12) In flask of 1L, phosphorus compound (10(2,5-dihydroxy phenyl) - 10H - 9 oxa - 10 - phosphaphenanthrene - 10 - oxide (HCA-HQ, Sanko KK make)) 161 g which is displayed with the chemical structure formula (II), bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 380 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 69 wt%. 60 % MEK solution (KA 705 2- M60, Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make) 67g and methylethylketone 75g, resin solution A350g and aluminum hydroxide (Nacalai Tesque Inc. (DB 69-053-8079) supplied) 120g of phenol curing agent which possesses triazine backbone next in flask of 1L were added and resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μm and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160 °C and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 42 %. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170 °C of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

ールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 900 g、トリフェニルホスフィン0.5 gを添加し、145 °Cで2.5時間加熱することにより褐色を帯びた透明液状物を得た。その液状物を冷却しながらジメチルホルムアミド39 g、メトキシプロパノール129 g、メチルエチルケトン77gを添加し、固形分81wt%の樹脂溶液Aを得た。次に1 Lのフラスコにジメチルホルムアミド50 g、メチルエチルケトン30 g、水酸化マグネシウム (ナカライテスク社製) 100 gを添加し、さらに、樹脂溶液A 350 g、ジシアンジアミド15 gを添加し攪拌することにより樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスを厚さ200 μ m、秤量210 g/cm²のガラスクロスに含浸し、160 °C、5分間乾燥することによりプリプレグを得た。得られたプリプレグのレジンコンテンツは42%であった。このプリプレグを3枚重ねあわせ、圧力30kg/cm²の温度170°Cにて70分加熱加圧成形し積層板を得た。

(比較例) 300mLのビーカーに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (YD128, 東都化成製) 50 g、ジシアンジアミド3 g、イミダゾール (2E4MZ、四国化成工業株式会社製) 0.1gを添加し、よく混合する。その後、この混合物を170 °Cのホットプレート上へ流し出し、よく混合しながら板状のゲル化物を得る。このゲル化物を2 mmのスペーサをした鉄板で挟持し、30kg/cm²の圧力で170 °C70分加熱し、板状の硬化物を得た。

【0044】下記に上記実施例および比較例の樹脂配合を下記表1に示す。

【0045】

bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 900 g, triphenylphosphine 0.5 g was added, transparent liquid which has brown by 2.5 hours heating with 145 °C was acquired. While cooling liquid, it added dimethylformamide 39g, methoxy propanol 129 g and methylethylketone 77g, acquired resin solution A of solid component 81 wt%, dimethylformamide 50g, methylethylketone 30g and magnesium hydroxide (Nacalai Tesque Inc. (DB 69-053-8079) supplied) 100 g were added next in flask of the 1L, furthermore, resin solution A 350 g and dicyanodiamide 15g were added and resin varnish was acquired by agitating. This resin varnish was impregnated in glass cloth of thickness 200 μ m and measured weight 210 g/cm², the prepreg was acquired 160 °C and 5 min by drying. resin content of prepreg which is acquired was 42 %. 3 you repeated this prepreg and adjusted, 70 min heated compression molding did with the temperature 170 °C of pressure 30 kg/cm² and acquired laminated board.

(Comparative Example) In beaker of 300 ml, bisphenol A type epoxy resin (YD128, Toto Kasei Co. Ltd. (DB 69-085-6679) make) 50g, it adds dicyanodiamide 3g and the imidazole (2E4MZ and Shikoku Chemicals Corporation (DB 69-053-8434) make) 0.1 g, mixes well. While after that, starting letting flow this blend to on the hot plate of 170 °C, well mixing, you obtain gelled product of platelet. clamping it did this gelled product with iron plate which does spacer of the 2 mm, 170 °C 70 min heated with pressure of 30 kg/cm², acquired the cured product of platelet.

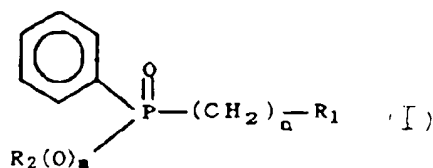
[0044] On description below resin blending of above-mentioned Working Example and Comparative Example is shown in below-mentioned Table 1.

[0045]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例
樹脂版Aまたは樹脂溶剤A	54				36	37.0	3.0	3.0	35.0	35.0	35.0	35.0	
一般式II HCA-HQ		16	16	32									
ビスフェノールA型环氧树脂 YD126		36									90		90
ビスフェノールA型环氧树脂 YDCN704-EN75			59						127				
ビスフェノールA型环氧树脂 TEPIC-B				42									
ビスフェノールA型环氧树脂 KA-7052	9	9											
ビスフェノールA型环氧树脂 KAYO52-MB0					85	57	45			67			
ビスフェノールA型环氧树脂 PPA-A752								47					
ジシアニジアミン DICY			3	2					9		16	15	3
トリメチルアミン TPP		0.1	0.1										
イミダゾール 2,4MZ									0.7		1.9		0.1
メチルエチルケトン MEK					65	50	45	30	65	75	60	30	
メチルセリウムアレート MB									22		35	50	
A ₁ (O)-13										120			
Mg(O) ₂												100	
合計	53	63	75	75	404	467	440	477	574	613	535	545	53
固形分量	100%	100%	81%	100%	60%	60%	61%	60%	60%	66%	61%	73%	100%
樹脂成分含量	2.6%	2.5%	2.5%	1.1%	2.3%	2.1%	2.9%	2.1%	2.0%	2.1%	2.1%	1.4%	0.0%
硬化物量(固形分%)										29.9%		27.6%	
一般式III BUA-IQ	161				161	161	161	161	161	151	161	161	
ビスフェノールA型环氧树脂 YD126	380				380	380	380	380	380	380	380	900	
トリメチルアミン TPP	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
シメチルセリウムアレート MBE					39	39	39	39	39	39	39	39	
メチルエチルケトン MEA					77	77	77	77	77	77	77	77	
メタキシロパノール MC					129	129	129	129	129	129	129	29	
合計	541.0				785.8	785.8	785.8	785.8	785.8	785.8	785.8	1305.8	
固形分量	100%				69%	69%	69%	69%	69%	69%	69%	81%	
樹脂中リン量	2.9%				2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	2.9%	1.5%	
反応温度(℃)	148				145	145	145	145	145	145	145	45	
反応時間[分]	60				150	60	140	150	150	150	140	150	

【化 9】

[Chemical Formula 9]



【0051】で表されるリン含有化合物を含有するので、従来の難燃性エポキシ樹脂組成物に比べ脂肪鎖の比率が少なく、良好な難燃性を有し、容易にそして廉価に製造でき、しかも、耐熱性や難燃性に優れたリン変性エポキシ樹脂組成物を提供することができる。さらに、本発明のリン変性エポキシ樹脂組成物を用いて、成形品、成形組成物、コーティング材料、また積層体、樹脂付き銅箔、積層板および接着剤用として用いることができ、耐熱性や難燃性に優れたものを形成することができる。

[0051] Because so phosphorus-containing compound which is displayed is contained, ratio of the aliphatic chain and is inexpensive to be less in comparison with conventional flame resistance epoxy resin composition, to have satisfactory flame resistance, be able to produce easily, furthermore, the phosphorus modified epoxy resin composition which is superior in heat resistance and flame resistance can be offered. Furthermore, be able to use, making use of phosphorus modified epoxy resin composition of this invention, the molded article, molding composition and coating material, in addition laminate and resin-applied copper foil, as laminated board and one for adhesive those which are superior in heat resistance and flame resistance can be formed.